

JP99/273

11.06.99

EU

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 30 JUL 1999

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1998年 7月23日

出願番号

Application Number:

平成10年特許願第207329号

出願人

Applicant(s):

鐘淵化学工業株式会社

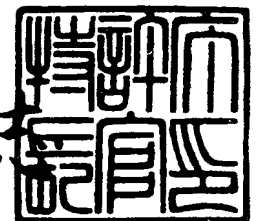
PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 7月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

山佐 建



出証番号 出証特平11-3046390

【書類名】 特許願
【整理番号】 KEN-3546
【提出日】 平成10年 7月23日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08F 20/18
【発明の名称】 重合体及び用途
【請求項の数】 20

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80
鐘淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所

【氏名】 中川 佳樹

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80
鐘淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所

【氏名】 藤田 雅幸

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80
鐘淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所

【氏名】 北野 健一

【特許出願人】

【識別番号】 000000941
【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社
【代表者】 古田 武

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005027
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

特平 10-207329

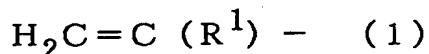
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 重合体及び用途

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも一つの末端に一般式 1 :



(式中、 R^1 は水素原子あるいは炭素数 1~20 の炭化水素基である)

で表される基を持つリビングカチオン重合により製造された重合体 (I) を、
リビングラジカル重合系に添加して製造されるブロック共重合体。

【請求項 2】 一般式 1 において R^1 が水素である場合の請求項 1 記載の重合体。

【請求項 3】 重合体 (I) が、スチレン系重合体である請求項 1、2 のいずれか一項に記載の重合体。

【請求項 4】 重合体 (I) が、イソブチレン系重合体である請求項 1、2 のいずれか一項に記載の重合体。

【請求項 5】 重合体 (I) が、ポリエーテル系重合体である請求項 1、2 のいずれか一項に記載の重合体。

【請求項 6】 重合体 (I) が、ビニルエーテル系重合体である請求項 1、2 のいずれか一項に記載の重合体。

【請求項 7】 重合体 (I) のガラス転移点が 25℃ 以下であることを特徴とする請求項 1~6 のいずれか一項に記載の重合体。

【請求項 8】 重合体 (I) が一般式 1 で表される基を複数個持つことを特徴とする請求項 1~7 のいずれか一項に記載の重合体。

【請求項 9】 重合体 (I) の数平均分子量が、500~100000 である請求項 1~8 のいずれか一項に記載の重合体。

【請求項 10】 ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重合体 (I) の重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) の値が 1.8 以下である請求項 1~9 のいずれか一項に記載の重合体。

【請求項 11】 重合体 (I) を添加するリビングラジカル重合で製造される重合体鎖のガラス転移点が 25℃ 以下であることを特徴とする請求項 1~10

のいずれか一項に記載の重合体。

【請求項 12】重合体 (I) を添加するリビングラジカル重合で製造される重合体が、スチレン系重合体である請求項 1～10 のいずれか一項に記載の重合体。

【請求項 13】重合体 (I) を添加するリビングラジカル重合で製造される重合体が、(メタ) アクリル系重合体である請求項 1～10 のいずれか一項に記載の重合体。

【請求項 14】重合体 (I) を添加するリビングラジカル重合が、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、周期律表第 7 族、8 族、9 族、10 族、または 11 族元素を中心金属とする金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する重合系であることを特徴とする請求項 1～13 のいずれか一項に記載の重合体。

【請求項 15】重合体 (I) を添加するリビングラジカル重合の触媒とする金属錯体が銅、ニッケル、ルテニウム、鉄の錯体である場合の請求項 14 記載の重合体。

【請求項 16】重合体 (I) を添加するリビングラジカル重合の触媒とする金属錯体が銅錯体である場合の請求項 15 記載の重合体。

【請求項 17】重合体 (I) を添加するリビングラジカル重合が 2 官能以上の開始剤から開始することを特徴とする請求項 1～16 の重合体。

【請求項 18】ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重合体の重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) の値が 1.8 以下である請求項 1～17 のいずれか一項に記載の重合体。

【請求項 19】請求項 1～18 のいずれか一項に記載の重合体を主成分とする熱可塑性エラストマー。

【請求項 20】請求項 1～18 のいずれか一項に記載の重合体を主成分とする耐衝撃性改良材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は末端にアルケニル基を有するリビングカチオン重合により製造された重合体をリビングラジカル重合系に添加することによりブロック共重合体を製造する方法、その重合体及びその用途に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

異なる種類の重合体ブロックが結合したブロック共重合体は、一般に異なるモノマーを連続して重合することにより製造される。これまでに様々な重合方法が開発され、それらを利用したブロック共重合体の製造の試みが行われている。しかし、カチオン重合を利用した場合は、成長種であるカルベニウムイオンが不安定なため、重合の制御は困難であった。近年、カチオン重合の成長カルベニウムイオンの異性化や連鎖移動反応、停止反応を抑えた、いわゆるリビングカチオン重合の例が報告された。例えば、東村ら (Macromolecules, 17, 265, 1984) はヨウ化水素とヨウ素を組み合わせた開始剤を用いてビニルエーテルを重合し、カチオンリビング重合が可能であることを報告している。しかし、この開始剤による重合は、電子供与性の大きいアルコキシ基を持つカチオン重合性に富む単量体に限定されることや、また、開始剤が不安定であり、取り扱いも煩雑であるなど種々の問題があった。

【0003】

一方、ケネディら (特開昭62-48704、特開昭64-62308) は、有機カルボン酸やエステル類あるいはエーテル類を開始剤として、ルイス酸と組み合わせて、イソブチレンなどのオレフィン単量体を重合し、オレフィン単量体においてもカチオンリビング重合が可能であることを示した。この方法は、いくつかの改良がなされ、日本ゼオン (特公平7-59601) により、アミン類の添加により連続的なモノマー添加でブロック共重合体を得ることに成功している。この方法では塩化メチレンとヘキサンからなる混合溶媒中で、イソブチレン重合体とスチレン重合体からなるイソブチレン系ブロック共重合体の製造方法が示されている。しかしながら、これら炭素数1又は2のハロゲン化炭化水素は取扱いが困難であったり、環境への排出を防ぐために大がかりな装置が必要となりコスト上昇を招く、といった問題がある。一方、トルエン

等の非ハロゲン系溶媒中での重合も可能ではあるが、モノマーによりその適正な極性は非常に微妙な調整が必要であり、反応性の異なる2種以上のモノマーを連続して重合する条件を設定することは非常に困難である。

【0004】

一方、近年、制御ラジカル重合、更にはリビングラジカル重合が開発され、リビング重合をよくコントロールできるようになってきた。Matyjaszewskiらは、後に説明する原子移動ラジカル重合を利用して、連続的にモノマーを添加する方法や、マクロイニシエーターを用いた方法により、ブロック共重合体を合成する方法を報告している。しかし、これらの方法では、モノマーごとに最適な重合条件が異なるために異なるモノマーを連続して重合することが困難であったり、マクロイニシエーターの末端に次に重合するモノマーに最適な開始剤末端を導入するのが困難だったりとの問題が生じることがある。

【0005】

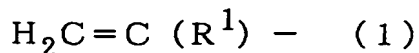
【発明が解決しようとする課題】

本発明は、重合条件の困難な最適化などを必要とせず、様々なリビングカチオン重合ポリマーとリビングラジカル重合ポリマーとのブロック共重合体を容易に製造する方法を提供することを課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、少なくとも一つの末端に一般式1：



(式中、 R^1 は水素原子あるいは炭素数1～20の炭化水素基である)

で表される基を持ち、リビングカチオン重合により製造された重合体(I)をリビングラジカル重合系に添加して製造されるブロック共重合体である。

【0007】

本発明のブロック共重合体及び各重合体ブロックは、分子量分布が狭いなどの特徴も持つ。

重合体(I)の主鎖については特に限定されないが、イソブチレン系重合体

、スチレン系重合体、ポリエーテル系重合体、ビニルエーテル系重合体が好ましい。

【0008】

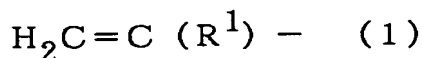
重合体(I)を添加するリビングラジカル重合系としては、限定はされないが、原子移動ラジカル重合系が好ましい。

また、本発明のブロック共重合体は、熱可塑性エラストマーや耐衝撃性改良材として利用される。

【0009】

【発明の実施の形態】

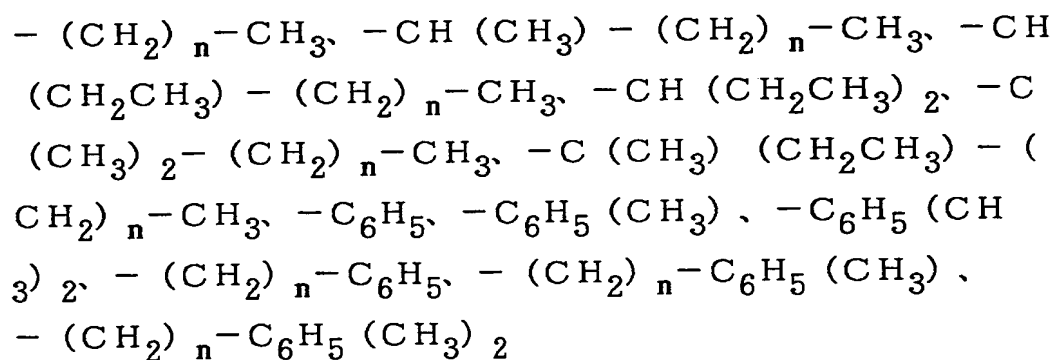
本発明は、少なくとも一つの末端に一般式1：



で表される基を持ち、リビングカチオン重合により製造された重合体(I)をリビングラジカル重合系に添加して製造されるブロック共重合体である。

重合体(I)の説明

一般式1において、 R^1 は水素原子あるいは炭素数1～20の炭化水素基であり、具体的には以下のような基が例示される。



(nは0以上の整数で、各基の合計炭素数は20以下)

これらの内では、水素原子が好ましい。

【0010】

重合体(I)の一般式1に示される基の数は、特に限定されない。目的とするブロック重合体の構造により、1つのもの、2つのもの、あるいは、それ以上の数を持つものが選択される。

本発明の重合体(I)の分子量分布、すなわち、ゲルパーミエーションクロ

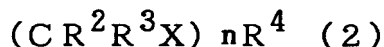
マトグラフィーで測定した重量平均分子量と数平均分子量の比は、特に限定されないが、好ましくは1.8未満であり、好ましくは1.7以下であり、より好ましくは1.6以下であり、さらに好ましくは1.5以下であり、特に好ましくは1.4以下であり、最も好ましくは1.3以下である。本発明でのGPC測定においては、通常、移動相としてクロロホルムを用い、測定はポリスチレンゲルカラムにておこない、数平均分子量等はポリスチレン換算で求めることができる。

【0011】

本発明のビニル系重合体の数平均分子量は特に制限はないが、500～1,000,000の範囲が好ましく、1000～100,000がさらに好ましい。

<リビングカチオン重合>

本発明において、重合体(I)を製造するリビングカチオン重合は、下記一般式2で表わされる化合物の存在下に、カチオン重合性単量体を重合させるものである。



(式中Xはハロゲン原子、炭素数1～6のアルコキシ基またはアシロキシ基から選ばれる置換基、 R^2 、 R^3 はそれぞれ水素原子または炭素数1～6の1価炭化水素基で R^2 、 R^3 は同一であっても異なっても良く、 R^4 は多価芳香族炭化水素基または多価脂肪族炭化水素基であり、nは1～6の自然数を示す。)

<モノマー>

本発明のリビングカチオン重合に用いられるモノマーは特に限定されないが、脂肪族オレフィン類、芳香族ビニル類、ジエン類、ビニルエーテル類、シラン類、ビニルカルバゾール、 β -ピネン、アセナフチレン、環状エーテル等の単量体が例示できる。

【0012】

脂肪族オレフィン系単量体としては、イソブチレン、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、ペンテン

、ヘキセン、シクロヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、ビニルシクロヘキセン、オクテン、ノルボルネン等が挙げられる。

芳香族ビニル系単量体としては、スチレン、*o*-、*m*-又は*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、2, 6-ジメチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、 α -メチル-*o*-メチルスチレン、 α -メチル-*m*-メチルスチレン、 α -メチル-*p*-メチルスチレン、 β -メチル-*o*-メチルスチレン、 β -メチル-*m*-メチルスチレン、 β -メチル-*p*-メチルスチレン、2, 4, 6-トリメチルスチレン、 α -メチル-2, 6-ジメチルスチレン、 α -メチル-2, 4-ジメチルスチレン、 β -メチル-2, 6-ジメチルスチレン、 β -メチル-2, 4-ジメチルスチレン、*o*-、*m*-又は*p*-クロロスチレン、2, 6-ジクロロスチレン、2, 4-ジクロロスチレン、 α -クロロ-*o*-クロロスチレン、 α -クロロ-*m*-クロロスチレン、 α -クロロ-*p*-クロロスチレン、 β -クロロ-*o*-クロロスチレン、 β -クロロ-*m*-クロロスチレン、 β -クロロ-*p*-クロロスチレン、2, 4, 6-トリクロロスチレン、 α -クロロ-2, 6-ジクロロスチレン、 α -クロロ-2, 4-ジクロロスチレン、 β -クロロ-2, 6-ジクロロスチレン、 β -クロロ-2, 4-ジクロロスチレン、*o*-、*m*-又は*p*-*t*-ブチルスチレン、*o*-、*m*-又は*p*-メトキシスチレン、*o*-、*m*-又は*p*-クロロメチルスチレン、*o*-、*m*-又は*p*-ブロモメチルスチレン、シリル基で置換されたスチレン誘導体、インデン、ビニルナフタレン等が挙げられる。

【0013】

ジエン系単量体としては、ブタジエン、イソプレン、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、ジビニルベンゼン、エチリデンノルボルネン等が挙げられる。

ビニルエーテル系単量体としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、(*n*-、イソ)プロピルビニルエーテル、(*n*-、*sec*-、*tert*-、イソ)ブチルビニルエーテル、メチルプロペニルエーテル、エチルプロペニルエーテル等が挙げられる。

【0014】

シラン化合物としては、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、ジビニルジクロロシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジメチルシラン、1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、トリビニルメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

【0015】

環状エーテルとしては、テトラヒドロフランが挙げられ、重合するとポリエーテルになる。

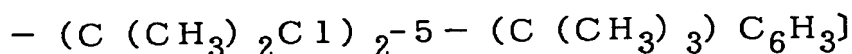
これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。なかでも、生成物の物性等から、スチレン系モノマー、イソブチレン系モノマー、ビニルエーテル系モノマー、環状エーテル系モノマーが好ましい。より好ましくは、イソブチレン系モノマーである。本発明においては、これらの好ましいモノマーを他のモノマーと共重合させても構わなく、その際は、これらの好ましいモノマーが重量比で40%含まれていることが好ましい。

<開始剤>

上記一般式2で表わされる化合物は開始剤となるものでルイス酸等の存在下炭素陽イオンを生成し、カチオン重合の開始点になると考えられる。本発明で用いられる一般式2の化合物の例としては、次のような化合物等が挙げられる。

【0016】

(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼン [$C_6H_5C(CH_3)_2Cl$]
]、1, 4-ビス(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼン [1, 4- $C(CH_3)_2CC_6H_4C(CH_3)_2Cl$]
]、1, 3-ビス(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼン [1, 3- $C(CH_3)_2CC_6H_4C(CH_3)_2Cl$]
]、1, 3, 5-トリス(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼン [1, 3, 5- $(C(CH_3)_2)_3C_6H_3$]
]、1, 3-ビス(1-クロル-1-メチルエチル)-5-(tert-ブチル)ベンゼン [1, 3



これらの中でも特に好ましいのはビス(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼン $[C_6H_4(C(CH_3)_2Cl)_2]$ である[なおビス(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼンは、ビス(α -クロロイソプロピル)ベンゼン、ビス(2-クロロ-2-プロピル)ベンゼンあるいはジクミルクロライドとも呼ばれる]。これは2官能開始剤であり、これから重合を開始すると両末端が成長末端となる重合体を得られる。

<触媒>

イソブチレン系ブロック共重合体の重合に際し、さらにルイス酸触媒を共存させることもできる。このようなルイス酸としてはカチオン重合に使用できるものであれば良く、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 BCl_3 、 BF_3 、 $BF_3 \cdot O$
 Et_2 、 $SnCl_4$ 、 $SbCl_5$ 、 SbF_5 、 WCl_6 、 $TaCl_5$ 、 VCl
 5 、 $FeCl_3$ 、 $ZnBr_2$ 、 $AlCl_3$ 、 $AlBr_3$ 等の金属ハロゲン化物
; Et_2AlCl 、 $EtAlCl_2$ 等の有機金属ハロゲン化物を好適に使用することができる。中でも触媒としての能力、工業的な入手の容易さを考えた場合、 $TiCl_4$ 、 BCl_3 、 $SnCl_4$ が好ましい。ルイス酸の使用量は、特に限定されないが、使用する単量体の重合特性あるいは重合濃度等を鑑みて設定することができる。通常は一般式12で表される化合物に対して0.1~100モル当量使用することができ、好ましくは1~60モル当量の範囲である。

<電子供与体成分>

イソブチレン系ブロック共重合体の重合に際しては、さらに必要に応じて電子供与体成分を共存させることもできる。この電子供与体成分は、カチオン重合に際して、成長炭素カチオンを安定化させる効果があるものと考えられており、電子供与体の添加によって分子量分布の狭い構造が制御された重合体が生ずる。使用可能な電子供与体成分としては特に限定されないが、例えば、ピリジン類、アミン類、アミド類、スルホキシド類、エステル類、または金属原子に結合した酸素原子を有する金属化合物等を挙げることができる。

【0017】

各成分の使用量は目的とする重合体の特性によって適宜設計することが可能である。

＜重合条件＞

本発明は必要に応じて溶剤中で行うことができ、このような溶剤としてはカチオン重合を本質的に阻害しなければ特に制約なくどれでも使用することができる。具体的には、塩化メチル、ジクロロメタン、クロロホルム、塩化エチル、ジクロロエタン、*n*-プロピルクロライド、*n*-ブチルクロライド、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、ブチルベンゼン等のアルキルベンゼン類；エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等の直鎖式脂肪族炭化水素類；2-メチルプロパン、2-メチルブタン、2, 3, 3-トリメチルペンタン、2, 2, 5-トリメチルヘキサン等の分岐式脂肪族炭化水素類；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の環式脂肪族炭化水素類；石油留分を水添精製したパラフィン油等を挙げることができる。これらの中では、トルエン混合溶媒が、環境に対する安全性と重合物性等から好ましい。また、炭素数3～8の1級及び／又は2級のモノハロゲン化炭化水素も好適に使用できる。この具体例としては、例えば、1-クロロプロパン、1-クロロ-2-メチルプロパン、1-クロロブタン、1-クロロ-2-メチルブタン、1-クロロ-3-メチルブタン、1-クロロ-2, 2-ジメチルブタン、1-クロロ-3, 3-ジメチルブタン、1-クロロ-2, 3-ジメチルブタン、1-クロロペンタン、1-クロロ-2-メチルペンタン、1-クロロ-3-メチルペンタン、1-クロロ-4-メチルペンタン、1-クロロヘキサン、1-クロロ-2-メチルヘキサン、1-クロロ-3-メチルヘキサン、1-クロロ-4-メチルヘキサン、1-クロロ-5-メチルヘキサン、1-クロロヘプタン、1-クロロオクタン、2-クロロプロパン、2-クロロブタン、2-クロロペンタン、2-クロロヘキサン、2-クロロヘプタン、2-クロロオクタン、クロロベンゼン等が使用でき、これらは1種又は2種以上を組み合わせ使用できる。これらの中でも、イソブチレン系ブロック共重合体の溶解度、分解による無害化の容易さ

、コスト等のバランスから、1-クロロブタンが好ましく使用できる。

【0018】

これらの溶剤は、ブロック共重合体を構成する単量体の重合特性及び生成する重合体の溶解性等のバランスを考慮して単独又は2種以上を組み合わせて使用される。

溶剤の使用量は、得られる重合体溶液の粘度や除熱の容易さを考慮して、重合体の濃度が1~50wt%、好ましくは5~35wt%となるように決定される。

【0019】

実際の重合を行うに当たっては、各成分を冷却下例えば-100℃以上0℃未満の温度で混合する。エネルギーコストと重合の安定性を釣り合わせるために、特に好ましい温度範囲は-30℃~-80℃である。

＜末端官能基導入＞

リビングカチオン重合により製造される重合体の末端に、一般式1で表される基を導入する方法は、特に限定されないが、以下のような方法が挙げられる。

アリルシランを用いる方法

特開昭63-105005号公報に開示。イニフアー法のリビングカチオン重合で得られる重合直後あるいは生成後のポリマーをアリルトリメチルシランと反応させることにより、末端にアリル基を有するポリマーを得る。

非共役ジエンを用いる方法

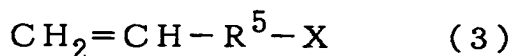
特開平4-288309号公報に開示。イニフアー法のリビングカチオン重合系に1,7-オクタジエンのような非共役ジエンを添加することにより、末端にアリル基を有するポリマーを得る。

有機金属試薬を用いる方法

特開平4-311705号公報に開示。グリニャール試薬、アルキルリチウムを用いて、ポリイソブチレン系ポリマーの塩素原子末端のアルキル化を行う。アルケニル基を有するグリニャール試薬を用いるとアルケニル基が導入される。

水酸基末端を変換する方法

末端、主鎖、あるいは側鎖の水酸基を $-\text{ONa}$ や $-\text{OK}$ などの基にしたのち一般式 3

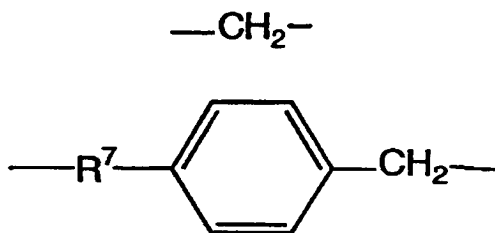


[式中、Xは塩素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、 R^5 は $-\text{R}^6-$ 、 $-\text{R}^6-\text{OC}(=\text{O})-$ または $-\text{R}^6-\text{C}(=\text{O})-$ (R^6 は炭素数1~20の2価の炭化水素基で、好ましい具体例としてはアルキレン基、シクロアルキレン基、アリレン基、アラルキレン基が挙げられる)]

で示される2価の有機基で、

【0020】

【化1】



【0021】

(R^7 は炭素数1~10の炭化水素基)より選ばれた2価の基が特に好ましい。)で示される有機ハロゲン化合物を反応させることにより、末端アルケニル基を有する飽和炭化水素系重合体が製造される。

末端ヒドロキシ飽和炭化水素系重合体の末端水酸基をオキシメタル基にする方法としては、 Na 、 K のごときアルカリ金属； NaH のごとき金属水素化物； NaOCH_3 のごとき金属アルコキシド；苛性ソーダ、苛性カリのごとき苛性アルカリなどと反応させる方法が挙げられる。

【0022】

前記方法では、出発原料として使用した末端ヒドロキシ飽和炭化水素系重合体とほぼ同じ分子量をもつ末端アルケニル基含有飽和炭化水素系重合体を得られるが、より高分子量の重合体を得たい場合には、一般式3の有機ハロゲン化合物を反応させる前に、塩化メチレン、ビス(クロロメチル)ベンゼン、ビス

(クロロメチル) エーテルなどのごとき、1分子中にハロゲン原子を2個以上含む多価有機ハロゲン化合物と反応させれば分子量を増大させることができ、そののち一般式3で示される有機ハロゲン化合物と反応させれば、より高分子量でかつ末端にアルケニル基を有する水添ポリブタジエン系重合体を得ることができる。

【0023】

前記一般式3で示される有機ハロゲン化合物の具体例としては、例えばアリルクロライド、アリルブロマイド、ビニル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(プロモメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)エーテル、アリル(クロロメトキシ)ベンゼン、1-ヘキセニル(クロロメトキシ)ベンゼン、アリルオキシ(クロロメチル)ベンゼンなどが挙げられるが、それらに限定されるものではない。これらのうちでは安価で、かつ容易に反応することからアリルクロライドが好ましい。

フリーデルクラフツ反応を利用する方法

種々のアルケニルフェニルエーテル類とC1基のフリーデルクラフツ反応を行い、アルケニル基を導入する。および種々のフェノール類とC1基のフリーデルクラフツ反応を行い水酸基を導入した上で、さらに前記のアルケニル基導入方法を併用する方法。

脱離反応による方法

USP4, 316, 973号公報に開示。イニフアー法のリビングカチオン重合により合成された末端にハロゲン原子を持つポリイソブチレン系ポリマーから脱ハロゲン化水素し、末端にアルケニル基を導入する。

アルケニル基含有開始剤を利用する方法

J. Polym. Sci. : Part A: Polym. Chem. 2699, (1994)に開示。

シリルエノールエーテルを利用する方法

J. Polym. Sci. : Part A: Polym. Chem. 2531, (1994)に開示。トリメチルシリルメタクリレートを生リビングカチオン重合末端に反応させ、メタクリロイル基を導入。

【0024】

これらの方法の内では、との方法が好ましい。

ブロック共重合体の製造

本発明において、上述した重合体(I)をリビングラジカル重合系に添加することによりブロック共重合体が製造される。

以下にこのリビングラジカル重合について説明する。

<リビングラジカル重合>

リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性を持ち続けて分子鎖が生長していく重合のことを示すが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にありながら生長していく擬リビング重合も含まれる。本発明における定義も後者である。「リビングラジカル重合法」は近年様々なグループで積極的に研究がなされている。その例としては、コバルトポルフィリン錯体(J. Am. Chem. Soc. 1994、116、7943)やニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの(Macromolecules、1994、27、7228)、有機ハロゲン化物等を開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする「原子移動ラジカル重合」(Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP)などがあげられる。重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起こりやすく、制御の難しいとされるラジカル重合でありながら、リビングラジカル重合では停止反応が起こりにくいため、分子量分布の狭い($M_w/M_n=1.1\sim 1.5$)重合体を得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量は自由にコントロールすることができる。

【0025】

「リビングラジカル重合法」は、その特性上、分子量分布が狭く、粘度が低い重合体を得ることができる上に、特定の官能基を有するモノマーを重合体のほぼ任意の位置に導入可能であることから、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはより好ましい。

「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを

重合する「原子移動ラジカル重合法」（例えば、Matyjaszewskiら、J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 5614, *Macromolecules* 1995, 28, 7901, *Science* 1996, 272, 866、あるいはSawamotoら、*Macromolecules* 1995, 28, 1721を参照）は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはさらに好ましい。本発明の方法においても、この原子移動ラジカル重合が好ましい。

【0026】

この原子移動ラジカル重合では、有機ハロゲン化物、特に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物（例えば、 α 位にハロゲンを有するカルボニル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物）、あるいはハロゲン化スルホニル化合物が開始剤として用いられる。

<モノマー>

本発明のリビングラジカル重合に用いられるビニル系モノマーとしては特に限定されず、各種のものをを用いることができる。例示するならば、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸-*n*-プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸-*n*-ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸-*tert*-ブチル、（メタ）アクリル酸-*n*-ペンチル、（メタ）アクリル酸-*n*-ヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸-*n*-ヘプチル、（メタ）アクリル酸-*n*-オクチル、（メタ）アクリル酸-2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ノニル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸フェニル、（メタ）アクリル酸トルイル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸-2-メトキシエチル、（メタ）アクリル酸-3-メトキシブチル、（メタ）アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸ステアリル、（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アク

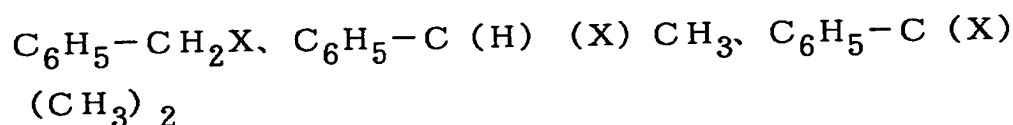
リル酸2-アミノエチル、 γ -（メタクリロイルオキシプロピル）トリメトキシシラン、（メタ）アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、（メタ）アクリル酸トリフルオロメチルメチル、（メタ）アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、（メタ）アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、（メタ）アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、（メタ）アクリル酸2-パーフルオロエチル、（メタ）アクリル酸パーフルオロメチル、（メタ）アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、（メタ）アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、（メタ）アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、（メタ）アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、（メタ）アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の（メタ）アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアシルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。なかでも、生成物の物性等から、スチレン系モノマー及び（メタ）アクリル酸系モノマーが好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーであり、更に好ましくは

、アクリル酸ブチルである。本発明においては、これらの好ましいモノマーを他のモノマーと共重合させても構わなく、その際は、これらの好ましいモノマーが重量比で40%含まれていることが好ましい。なお上記表現形式で例えば(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸および/あるいはメタクリル酸を表す。

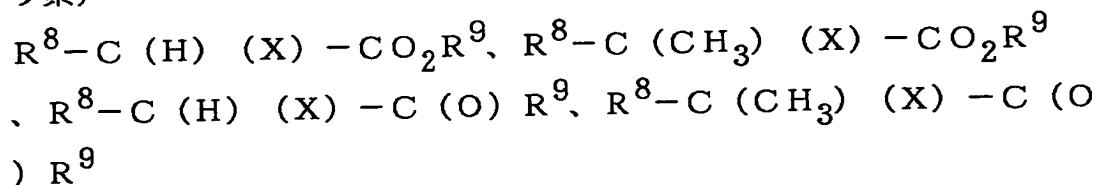
【0027】

＜原子移動ラジカル重合の開始剤＞

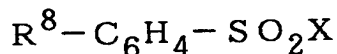
原子移動ラジカル重合法において用いられる有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を具体的に例示するならば、



(ただし、上の化学式中、 C_6H_5 はフェニル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



(式中、 R^8 は水素原子または炭素数1~20のアルキル基、炭素数6のアリール基、または炭素数7~20のアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表し、 R^9 は炭素数1~20の一価の有機基を表す。)



(上記の各式において、 R^8 は水素原子または炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、または炭素数7~20のアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

等が挙げられる。

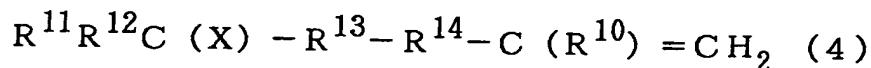
【0028】

また、重合を開始するもの以外に官能基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を用いると、容易に末端に官能基が導入された重合体を得られる。このような官能基としては、アルケニル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基、シリル基等が挙げられる。これらの官能基を持つ開始剤から開始された重合系に対し、重合体(I)を添加すると、末端

に様々な官能基を有するブロック共重合体が容易に得られる。

【0029】

アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としては特に制限はないが、例えば、一般式4に示す構造を有するものが例示される。



(式中、 R^{10} は水素、またはメチル基、 R^{11} 、 R^{12} は水素、または、炭素数1～20の1価のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、またはアラルキル、または他端において相互に連結したもの、 R^{13} は、 $-C(O)O-$ (エステル基)、 $-C(O)-$ (ケト基)、または $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基、 R^{14} は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいても良い、 X は塩素、臭素、またはヨウ素)

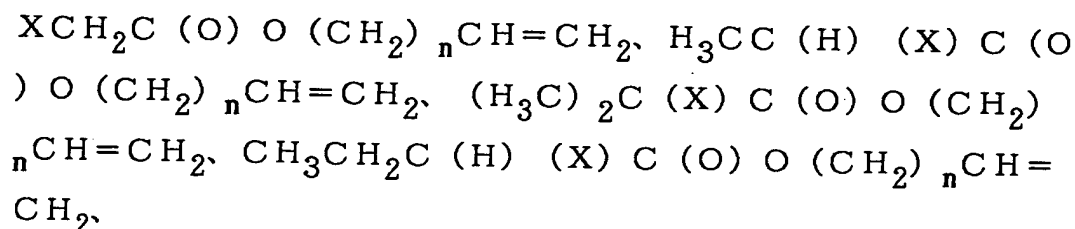
これらの化合物は、ハロゲンが結合している炭素がカルボニル基あるいはフェニル基等と結合しており、炭素－ハロゲン結合が活性化されて重合が開始する。

【0030】

置換基 R¹¹、R¹²の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。R¹¹とR¹²は他端において連結して環状骨格を形成していてもよく、そのような場合、-R¹¹-R¹²-は例えば、-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-、等が例示される。

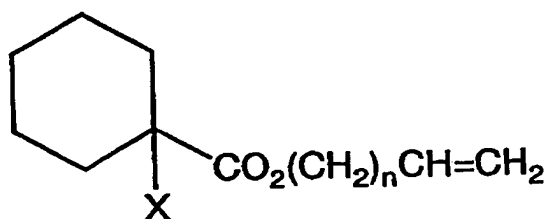
【0031】

一般式 4 で示される、アルケニル基を有する有機ハロゲン化物の具体例としては、



【0 0 3 2】

【化2】



【0033】

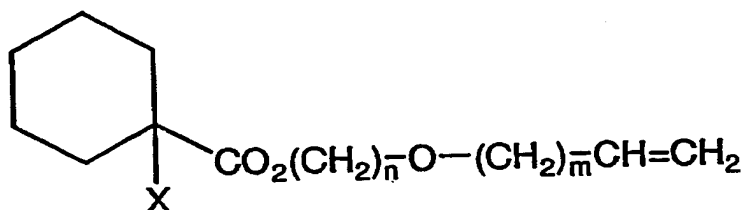
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数

)

$\text{XCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{H}_3\text{CC}(\text{H})$
 $(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{CH}=\text{CH}_2$, $(\text{H}_3\text{C})_2$
 $\text{C}(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{CH}=\text{CH}_2$, CH_3CH_2
 $\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{CH}=\text{CH}_2$,

【0034】

【化3】



【0035】

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1~20の整数、mは0~20の整数)

$\text{o}, \text{m}, \text{p}-\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{o}, \text{m}, \text{p}$
 $-\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{o}, \text{m},$
 $\text{p}-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数

)

$\text{o}, \text{m}, \text{p}-\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}=\text{CH}_2$

CH_2 、

$\text{o}, \text{m}, \text{p}-\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{o}, \text{m}, \text{p}-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}=\text{CH}_2$

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1~20の整数、mは0~20の整数)

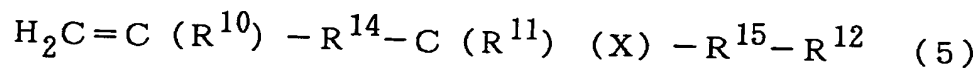
$\text{o}, \text{m}, \text{p}-\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{o}, \text{m}, \text{p}-\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{o}, \text{m}, \text{p}-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数)

$\text{o}, \text{m}, \text{p}-\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{o}, \text{m}, \text{p}-\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{o}, \text{m}, \text{p}-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}=\text{CH}_2$

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1~20の整数、mは0~20の整数)

アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに一般式5で示される化合物が挙げられる。



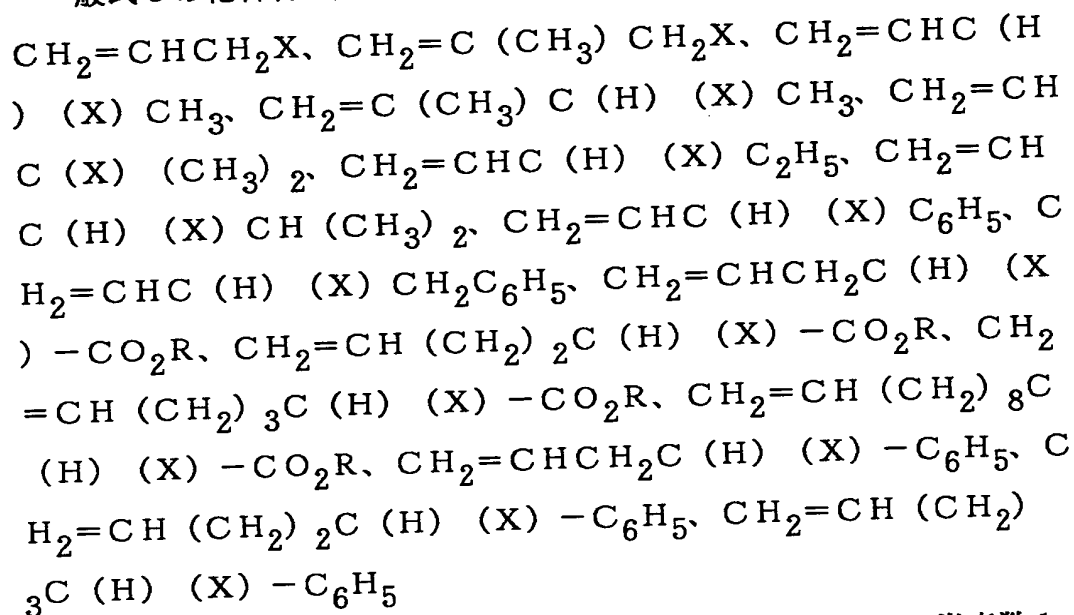
(式中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{14} 、Xは上記に同じ、 R^{15} は、直接結合、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ (エステル基)、 $-\text{C}(\text{O})-$ (ケト基)、または、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-$ フェニレン基を表す)

R^{24} は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基(1個以上のエーテル結合を含んでも良い)であるが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、 R^{15} として $\text{C}(\text{O})\text{O}$ 基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直

接結合であってもよい。R¹⁴が直接結合でない場合は、炭素-ハロゲン結合を活性化するために、R¹⁵としてはC(O)O基、C(O)基、フェニレン基が好ましい。

【0036】

一般式5の化合物を具体的に例示するならば、

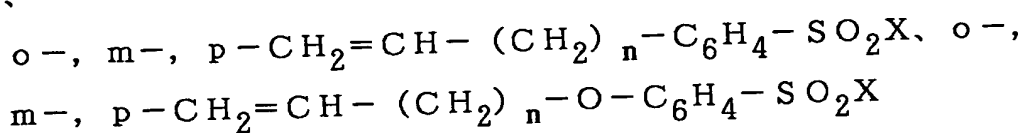


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基)

等を挙げることができる。これらの内では、コスト及び入手の容易さ等から塩化アリル及び臭化アリルが好ましい。

【0037】

アルケニル基を有するハロゲン化スルホニル化合物の具体例を挙げるならば



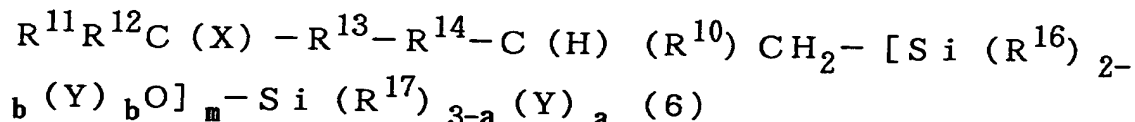
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数)

等である。

【0038】

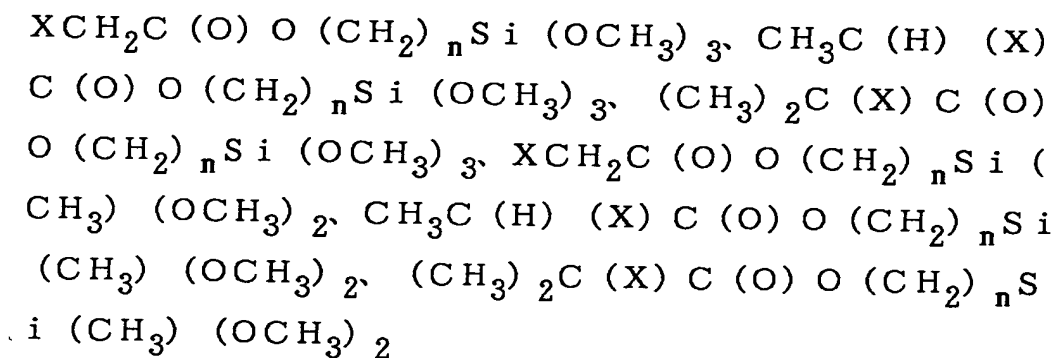
アルケニル基を持つ開始剤の場合、その開始剤のオレフィンも重合末端と反応する可能性があるため、重合条件には注意が必要である。

架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化合物としては特に制限はないが、例えば一般式6に示す構造を有するものが例示される。

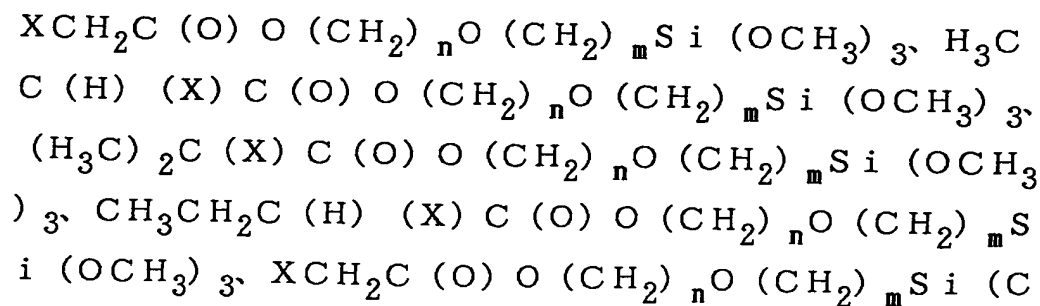


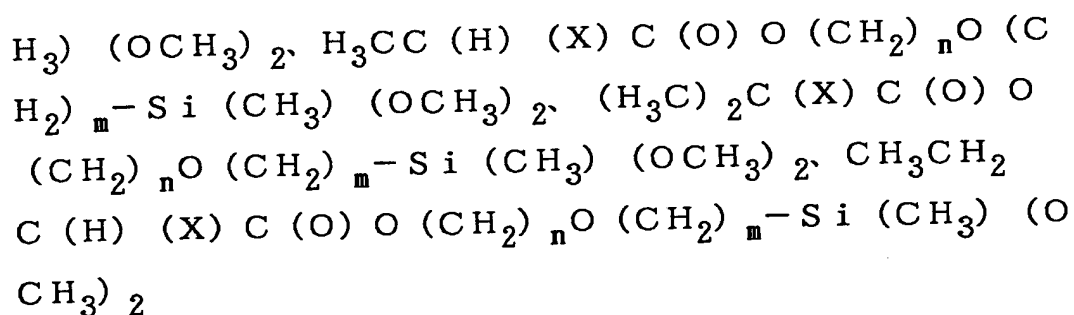
(式中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 X は上記に同じ。 R^{16} 、 R^{17} いずれも炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基、または $(R')_3SiO-$ (R' は炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、3個の R' は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^{16} または R^{17} が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 Y は水酸基または加水分解性基を示し、 Y が2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。 a は0, 1, 2, または3を、また、 b は0, 1, または2を示す。 m は0~19の整数である。ただし、 $a+mb \geq 1$ であることを満足するものとする)

一般式6の化合物を具体的に例示するならば、

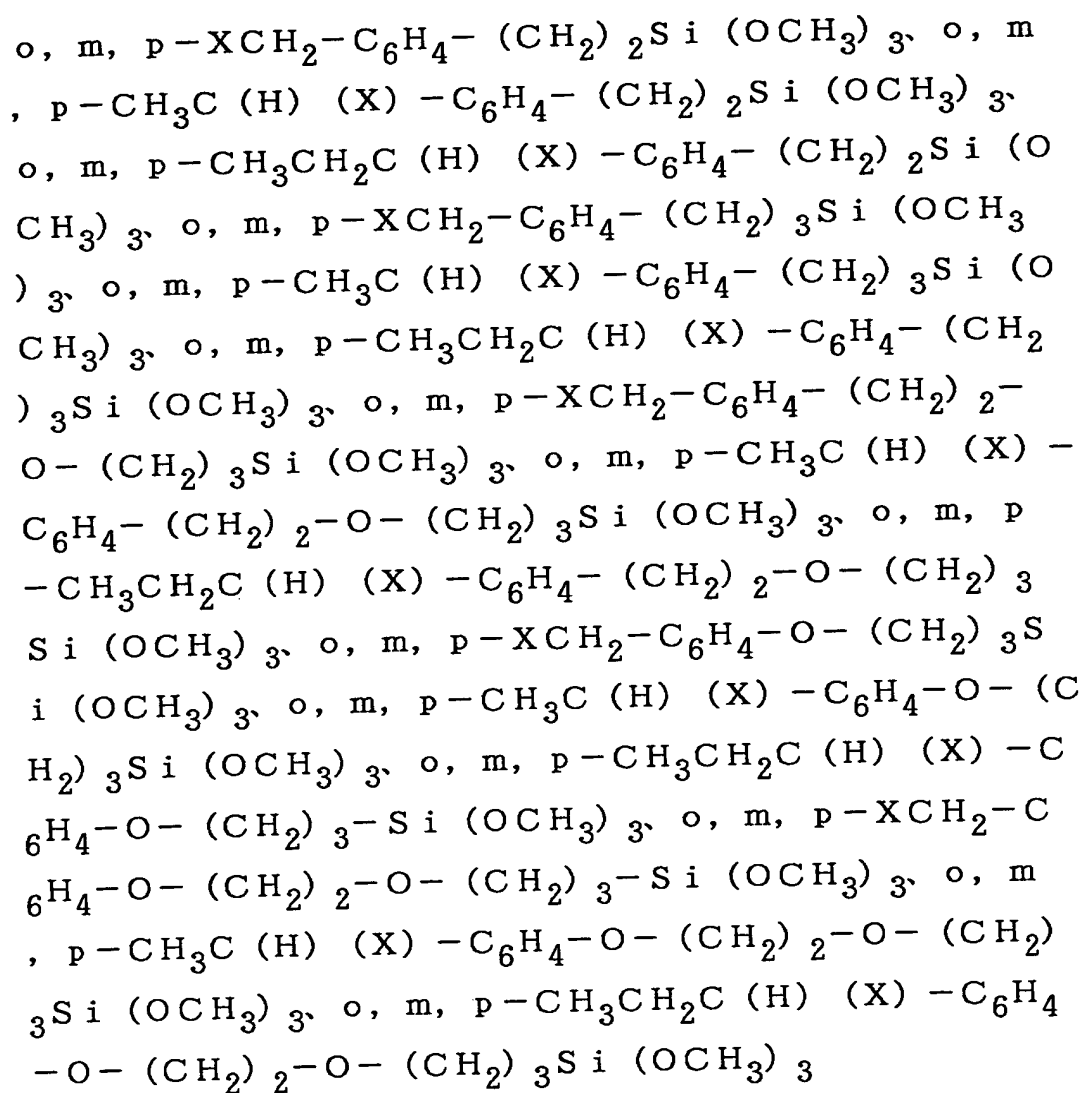


(上記の各式において、 X は塩素、臭素、ヨウ素、 n は0~20の整数、)





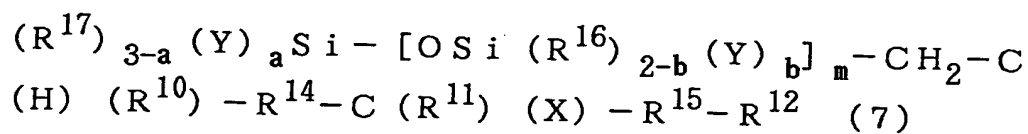
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは1~20の整数、mは0~20の整数)



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

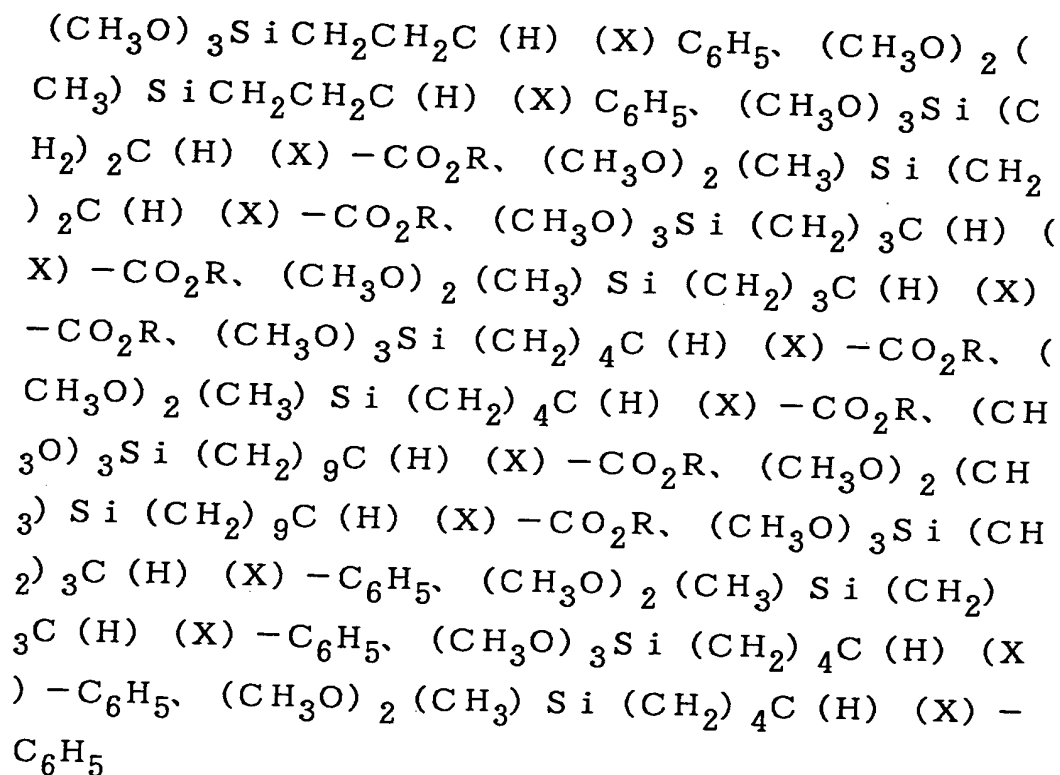
等が挙げられる。

架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに、一般式7で示され
る構造を有するものが例示される。



(式中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 a 、 b 、 m 、 X 、 Y は上記に同じ)

このような化合物を具体的に例示するならば、

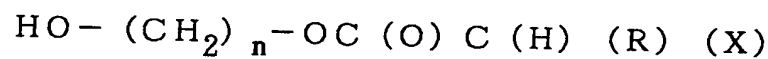


(上記の各式において、 X は塩素、臭素、またはヨウ素、 R は炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基)

等が挙げられる。

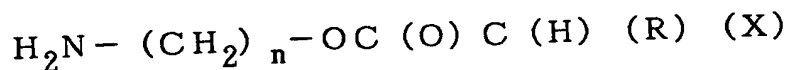
【0039】

ヒドロキシル基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に制限はないが、下記のようなものが例示される。



(上記の各式において、 X は塩素、臭素、またはヨウ素、 R は水素原子または炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基、 n は1~20の整数)

アミノ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に制限はないが、下記のようなものが例示される。

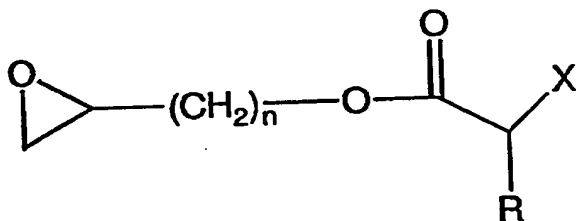


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基、nは1~20の整数)

エポキシ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に制限はないが、下記のようなものが例示される。

【0040】

【化4】



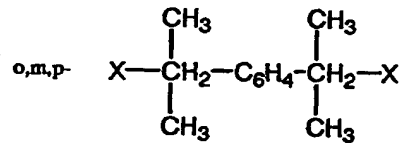
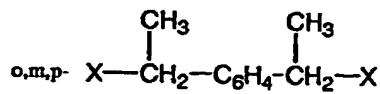
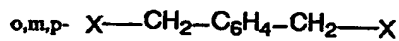
【0041】

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基、nは1~20の整数)

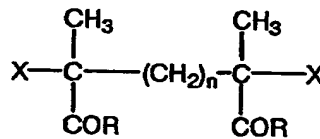
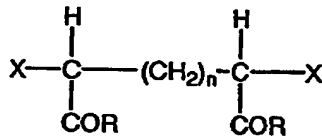
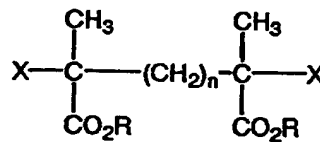
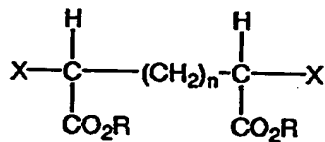
2つ以上の開始点を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物も開始剤として用いられる。具体的に例示するならば、

【0042】

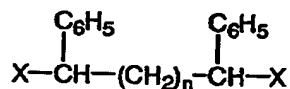
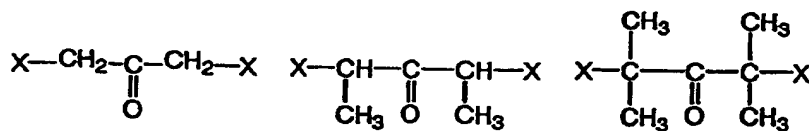
【化 5】



(式中、C₆H₄はフェニレン基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



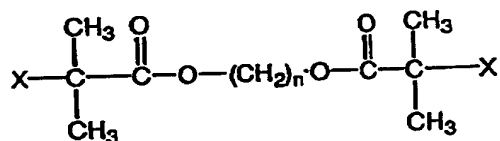
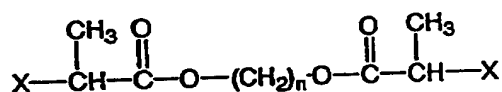
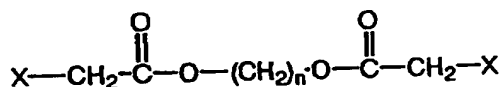
(式中、Rは炭素数1~20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、nは0~20の整数、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



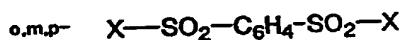
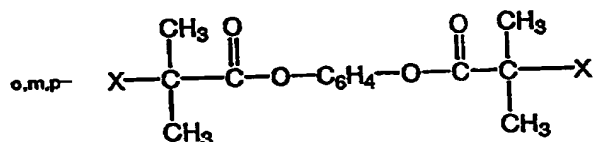
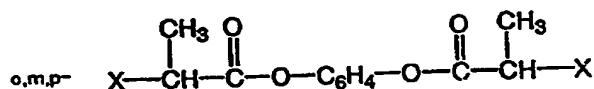
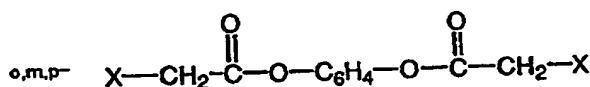
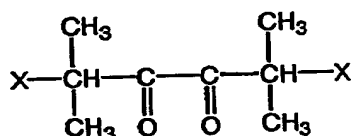
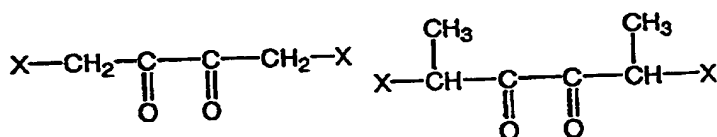
(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数)

【0043】

【化 6】



(式中、nは0～20の整数、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

【0044】

等があげられる。

<原子移動ラジカル重合の触媒>

上記原子移動ラジカル重合の触媒として用いられる遷移金属錯体としては特に限定されず、好ましいものとして、7、8、9、10、11族の遷移金属錯体が、さらに好ましいものとして、1価及0価の銅、2価のルテニウム、2価

の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げられる。なかでも、コストや反応制御の点から銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために2, 2'-ビピリジル及びその誘導体、1, 10-フェナントロリン及びその誘導体、テトラメチルエチレントリアミン (TMEDA)、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチル(2-アミノエチル)アミン等のポリアミン等の配位子が添加される。また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体 ($\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$) も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体 ($\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体 ($\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、及び、2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体 ($\text{NiBr}_2(\text{PBu}_3)_2$) も、触媒として好適である。

<リビングラジカル重合の溶媒、温度>

上記リビングラジカル重合、更に原子移動ラジカル重合は、無溶剤又は各種の溶剤中で行うことができる。上記溶剤としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。また、上記重合は、室温～200℃の範囲で行うことができ、好ましくは、50～150℃の範囲である。

<重合体(I) 添加>

重合体(I) のリビングラジカル重合系への添加時期は特に限定されないが

、重合終期が好ましい。重合体(I)を添加する量は、特に限定されないが、リビングラジカル重合の成長末端の数と、重合体(I)の一般式1で示される末端の数と一致することが好ましい。

【0045】

重合体(I)の添加は、そのまま添加しても構わないし、リビングラジカル重合に悪影響を与えない溶媒に溶解して添加しても構わない。

ブロック共重合体の構造

本発明のブロック共重合体の構造としては、特に限定されないが、以下のよう

に重合体(I)と、それを添加するリビングラジカル重合により分類される。

一般式1で表される基を1分子あたり1つ持つ重合体(I)と、1官能開始剤から重合されるリビングラジカル重合、一般式1で表される基を1分子あたり1つ持つ重合体(I)と、2官能開始剤から重合されるリビングラジカル重合、一般式1で表される基を1分子あたり1つ持つ重合体(I)と、多官能開始剤から重合されるリビングラジカル重合、一般式1で表される基を1分子あたり2つ持つ重合体(I)と、1官能開始剤から重合されるリビングラジカル重合、一般式1で表される基を1分子あたり2つ以上持つ重合体(I)と、1官能開始剤から重合されるリビングラジカル重合、一般式1で表される基を1分子あたり2つ持つ重合体(I)と、2官能開始剤から重合されるリビングラジカル重合、重合体(I)の一般式1で表される基の数と、リビングラジカル重合の開始剤の開始部位の数のどちらかが2個以上でどちらかが3個以上の場合、等である。

の場合にはAB型のブロック共重合体、又はの場合にはABA型のブロック共重合体、又はの場合には星型のブロック共重合体、の場合にはマルチブロック共重合体、の場合には架橋したブロック共重合体を得られる。

【0046】

各重合体ブロックは、様々な種類のものが合成できる。例えば、ABA型のブロック共重合体において、Aとしてガラス転移点の高い(具体的には限定はされないが、25℃以上)重合体、Bとしてガラス転移点の低い(具体的には

限定はされないが、25℃以下)重合体を重合した場合、熱可塑性エラストマーとしての性質が期待される。星型重合体の場合も同様に、外側にガラス転移点が高い重合体ブロック、内側にガラス転移点が高い重合体ブロックを用いると熱可塑性エラストマーとしての性質が期待される。

【0047】

よって、本発明によれば、様々な種類のブロックを様々な順序で組み合わせたブロック共重合体を得られ、熱可塑性エラストマーや耐衝撃改良材等の様々な用途に利用することができる。

本発明のブロック共重合体の分子量分布、すなわち、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量と数平均分子量の比は、特に限定されないが、好ましくは1.8未満であり、好ましくは1.7以下であり、より好ましくは1.6以下であり、さらに好ましくは1.5以下であり、特に好ましくは1.4以下であり、最も好ましくは1.3以下である。本発明でのGPC測定においては、通常、移動相としてクロロホルムを用い、測定はポリスチレンゲルカラムにておこない、数平均分子量等はポリスチレン換算で求めることができる。

用途

<熱可塑エラストマー>

本発明の製法により得られるブロック共重合体は、既存の熱可塑性エラストマーと同等の用途に使用できる。具体的には、樹脂やアスファルトの改質用途、樹脂とブロック体とのコンパウンド用途(必要に応じて可塑剤や充填材、安定剤等を加えてもよい)、熱硬化性樹脂の収縮防止剤、粘・接着剤、制振材のベースポリマーとして使用することができる。具体的な応用分野としては、自動車の内装・外装部品、電気・電子分野、食品の包装用フィルムやチューブ、医薬・医療用容器やシール性物品等が挙げられる。

<耐衝撃性改良材>

また、本発明の製法により得られるブロック共重合体は、それ自身でも耐衝撃性を有する樹脂として成形材料となりうるが、種々の熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂と混合して用いるとこれらの樹脂に高度の耐衝撃性を付与できる耐

衝撃性改良剤となりうる。このほか、加工性改良剤、相溶化剤、艶消し剤、耐熱性改良剤などとして使用できる。

【0048】

本発明のブロック共重合体を添加して耐衝撃性を改良しうる熱可塑性樹脂としては、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、環状オレフィン共重合樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂とポリエステル樹脂の混合物、芳香族アルケニル化合物、シアン化ビニル化合物および（メタ）アクリル酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも1種のビニル系単量体70～100重量%とこれらのビニル系単量体と共重合可能なたとえばエチレン、プロピレン、酢酸ビニルなどの他のビニル系単量体および（または）ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエン系単量体など0～30重量%とを重合して得られる単独重合体または共重合体、ポリスチレン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリスチレン樹脂とポリフェニレンエーテル樹脂の混合物などをあげることができるが、これらに限定されることなく、熱可塑性樹脂樹脂が広く使用可能である。特にポリメチルメタクリレート樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリプロピレン樹脂、環状ポリオレフィン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂などが耐候性、耐衝撃性などの特徴を出しやすく好ましい。

【0049】

本発明のブロック共重合体を各種樹脂に添加する方法としては、バンバリーミキサー、ロールミル、二軸押出機等の公知の装置を用い、機械的に混合しペレット状に賦形する方法をあげることができる。押出賦形されたペレットは、幅広い温度範囲で成形可能であり、成形には、通常の射出成形機、ブロー成形機、押出成形機などが用いられる。

【0050】

さらに、この樹脂組成物には、必要に応じて耐衝撃性改良剤、安定剤、可塑剤、滑剤、難燃剤、顔料、充填剤などを配合し得る。具体的には、メチルメタクリレート-ブタジエン-スチレン共重合体（MBS樹脂）、アクリル系グラフト共重合体、アクリル-シリコーン複合ゴム系グラフト共重合体などの耐衝

撃性改良剤；トリフェニルホスファイトなどの安定剤；ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなどの滑剤；トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート等のホスフェート系難燃剤、デカブロモビフェニル、デカブロモビフェニルエーテルなどの臭素系難燃剤、三酸化アンチモンなどの難燃剤；酸化チタン、硫化亜鉛、酸化亜鉛などの顔料；ガラス繊維、アスベスト、ウォラストナイト、マイカ、タルク、炭酸カルシウムなどの充填剤などがあげられる。

【0051】

【実施例】

以下に本発明の具体的な実施例を示すが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。なお、実施例におけるGPC測定は、クロロホルムを移動相としてポリスチレンゲルカラムを使用し、分子量の値はポリスチレン換算値で求めた。

（製造例1）

1 Lの耐圧ガラス製オートクレーブに攪拌用羽根、三方コック及び真空ラインを取り付けて、真空ラインで真空に引きながら重合容器を100℃で1時間加熱することにより乾燥させ、室温まで冷却後三方コックを用いて窒素で常圧に戻した。

【0052】

その後、三方コックの一方から窒素を流しながら、注射器を用いてオートクレーブにモレキュラーシーブ処理によって乾燥させた溶媒、塩化メチレン155 mL、*n*-ヘキサン348 mLを導入した。次いでDCC（下記化合物A）7.5 mmolを溶解させた10 mLの塩化メチレン溶液を添加した。さらに続いて添加剤 α -ピコリン3.0 mmolを添加した。

【0053】

次に、酸化バリウムを充填したカラムを通過させることにより脱水したイソブチレンが112.8 g入っているニードルバルブ付耐圧ガラス製液化ガス採取管を三方コックに接続した後、容器本体を-70℃のドライアイス-アセトンバスに浸漬し、重合器内部を攪拌しながら1時間冷却した。冷却後、真空ラ

インにより内部を減圧した後、ニードルバルブを開け、イソブチレンを耐圧ガラス製液化ガス採取管から重合容器に導入した。その後三方コックの一方から窒素を流すことにより常圧に戻し、さらに攪拌下に1時間冷却を続け、重合容器内を -70°C まで昇温した。

【0054】

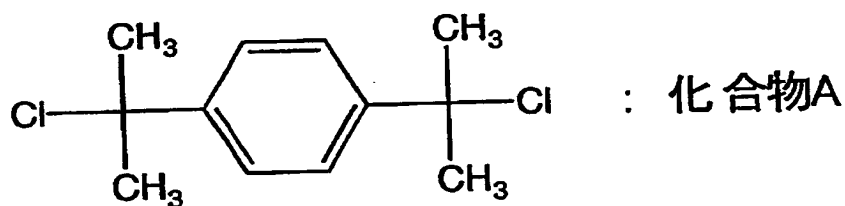
次に、 TiCl_4 4.1 mL (37.5 mmol) を注射器を用いて三方コックから添加して重合を開始させ、1時間経過した時点で、1,9-デカジエン 27.7 mL (150 mmol) を添加した。さらに8時間反応させた後、反応混合物を水に注ぎ込むことにより触媒を失活させた。次に有機層を純水により3回洗浄した後分液し、塩化メチレン、*n*-ヘキサン、および1,9-デカジエンを減圧留去することにより、アリル末端のイソブチレンポリマーを得た。

【0055】

尚、化合物Aの構造は下記に示す通りである。

【0056】

【化7】



【0057】

製造例2

3 Lの耐圧ガラス製オートクレーブに攪拌用羽根、三方コック及び真空ラインを取り付けて、真空ラインで真空に引きながら重合容器を 100°C で1時間加熱することにより乾燥させ、室温まで冷却後三方コックを用いて窒素で常圧に戻した。

【0058】

その後、三方コックの一方から窒素を流しながら、注射器を用いてオートクレーブにモレキュラーシーブ処理によって乾燥させた溶媒、塩化メチレン 6 l

8 mL、*n*-ヘキサン100 mLを導入した。次いでDCC（下記化合物A）15 mmolを溶解させた50 mLの塩化メチレン溶液を添加した。さらに続いて添加剤 α -ピコリン6.0 mmolを添加した。

【0059】

次に、酸化バリウムを充填したカラムを通過させることにより脱水したイソブチレンが224 g入っているニードルバルブ付耐圧ガラス製液化ガス採取管を三方コックに接続した後、容器本体を -70°C のドライアイス-アセトンバスに浸漬し、重合器内部を攪拌しながら1時間冷却した。冷却後、真空ラインにより内部を減圧した後、ニードルバルブを開け、イソブチレンを耐圧ガラス製液化ガス採取管から重合容器に導入した。その後三方コックの一方から窒素を流すことにより常圧に戻し、さらに攪拌下に1時間冷却を続け、重合容器内を -70°C まで昇温した。

【0060】

次に、 TiCl_4 8.2 mL (75 mmol) を注射器を用いて三方コックから添加して重合を開始させ、1時間経過した時点で、アリルトリメチルシラン14.3 mL (90 mmol) を添加した。さらに1時間反応させた後、反応混合物をメタノールに注ぎ反応を停止させた。しばらく攪拌した後静置し、ポリマーを沈殿分離させた。

【0061】

このようにして得られたポリマーを再び*n*-ヘキサンに溶解させ、純水で3回洗浄した後、溶媒を留去しアリル末端イソブチレン系ポリマーを得た。

製造例1、2で得られたポリマーの収量より収率を算出するとともに、 M_n 及び M_w/M_n をGPC法により、また末端構造を $^1\text{H-NMR}$ 法により各構造に帰属するプロトン（開始剤由来のプロトン：6.5～7.5 ppm、及びポリマー末端由来のビニルプロトン：4.5～5.9 ppm）の共鳴信号の強度を測定、比較することにより求めた。結果を表1に示す。

【0062】

【表 1】

製造例	収率 (%)	GPC		NMR
		Mn	Mw/Mn	Fn*
1	96	18700	1.45	1.78
2	100	9100	1.29	1.96

Fn*: 1分子当たりのビニル基の数

【0063】

【発明の効果】

本発明によれば、リビングラジカル重合による重合系に、リビングカチオン重合により製造されたアルケニル基を末端に有する重合体を添加することにより、容易にこれらの重合体が結合したブロック共重合体を得られる。また、添加される重合体の製造及びそれを添加する重合がリビング重合であるため、各重合体ブロックの分子量がよく制御されたブロック共重合体を得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、重合条件の困難な最適化などを必要とせず、様々なリビングカチオン重合ポリマーとリビングラジカル重合ポリマーとのブロック共重合体を容易に製造する方法を提供することを課題とする。

【解決手段】 本発明は、少なくとも一つの末端にアルケニル基を有するリビングカチオン重合により製造される重合体（I）をリビングラジカル重合系に添加することによりブロック共重合体が容易に製造される。更に、本発明のブロック共重合体及び重合体ブロックは分子量がよく制御されているという特徴を持つ。

特平 10-207329

【書類名】

職権訂正データ

【訂正書類】

特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

申請人

【識別番号】

000000941

【住所又は居所】

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

【氏名又は名称】

鐘淵化学工業株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000941]

1. 変更年月日	1990年 8月27日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
氏 名	鐘淵化学工業株式会社

